

( 3 )

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239114

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C08F 2/38

C08F 2/10

(21)Application number : 04-252704

(71)Applicant : ROHM &amp; HAAS CO

(22)Date of filing : 22.09.1992

(72)Inventor : HUGHES KATHLEEN ANNE  
SWIFT GRAHAM

(30)Priority

Priority number : 91 763844 Priority date : 23.09.1991 Priority country : US

## (54) PREPARATION OF WATER-SOLUBLE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a water-soluble polymer, of which molecular weight is controlled by using copper and cobalt ions in the aqueous polymerization of vinyl monomers.

CONSTITUTION: In aqueous polymerization reactions initiated with peroxides, a catalytic amount of, generally about 1 to about 300 ppm of copper or cobalt ion, is added to monomers, preferably partially neutralized monomers to control the molecular weight of the resulting polymers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239114

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/38	M C J	7442-4 J		
2/10	M B C	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数22(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-252704	(71)出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMP A NY アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ ルフイア, インディペンデンス モール ウエスト (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)9月22日	(72)発明者	キャスリーン アン ヒューズ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルー ベル, キャッチカート ロード 835
(31)優先権主張番号	7 6 3 8 4 4	(72)発明者	グラハム スウィフト アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルー ベル, クロス レーン 901
(32)優先日	1991年9月23日	(74)代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(33)優先権主張国	米国(U S)		

(54)【発明の名称】 水溶性重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、銅イオンおよびコバルトイオンを使用して、ビニル単量体の水性重合において分子量を調節した水溶性重合体を製造する方法を提供する。

【構成】 過酸化物を用いて開始させる水性重合において、好ましくは単量体を部分的に中和した単量体に、触媒量の、一般的には約1～約300ppmの銅イオンまたはコバルトイオンを添加して、得られる重合体の分子量を調節する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、1種またはそれ以上の過酸化物開始剤、および1種またはそれ以上の水溶性重合性単量体を含む水性重合混合物に、銅およびコバルトから成る群から選ばれた金属イオンの水溶性塩の1種またはそれ以上を、1～約300ppmの量において添加し、前記混合物を高温において反応させて重合体生成物を製造することから成る、重量平均分子量500～50,000を有する水溶性重合体の製造方法。

【請求項2】 少なくとも1種の単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルエステル、およびメタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルエステルから成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 少なくとも1種の単量体がアクリル酸である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 少なくとも1種の単量体がメタクリル酸である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 金属イオンの水溶性塩が塩化金属である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 金属イオンの水溶性塩が硫酸金属である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 重合体生成物が、約750～10,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 重合体生成物が、約1,000～5,000の重量平均分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 開始剤が、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキルパーオキサイド、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アリールパーオキサイド、および過酸化水素から成る群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 開始剤が過酸化水素である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 金属塩を、重合体混合物に、全重合性単量体に基づいて約5～約150ppmの量において添加する、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 金属塩を、重合体混合物に、全重合性単量体に基づいて約10～約100ppmの量において添加する、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 単量体を、適当な塩基を用いて、約5～約100%のレベルにおいて中和する、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 単量体を、適当な塩基を用いて、約20～約80%のレベルにおいて中和する、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 単量体を、塩基を用いて、約40～約75%のレベルにおいて中和する、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 塩基が水酸化アルカリ金属である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 塩基が水酸化ナトリウムである、請求

項15に記載の方法。

【請求項18】 温度が約90℃～約160℃である、請求項1に記載の方法。

【請求項19】 金属イオンの塩を反応器中の水に添加し、反応器の内容物を高温に加熱し、そして1種またはそれ以上の水溶性重合性単量体を反応器に徐々に仕込む、請求項1に記載の方法。

【請求項20】 単量体を、約15分間～約4時間かけて線状に仕込む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】 単量体を、約1時間～約4時間かけて線状に仕込む、請求項19に記載の方法。

【請求項22】 更に、1種またはそれ以上の水溶性重合性単量体を工程内において中和することを包含する、請求項19に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】発明の分野

本発明は、水性重合によって製造された重合体の分子量を調節する方法に関する。特に、本発明は、過酸化物開始剤を使用する水性重合方法において、得られる重合体の分子量を調節するための手段として、銅IIイオンおよびコバルトIIイオンを使用することに関する。銅およびコバルトの触媒量は、過酸化物開始剤を効率的に使用させ、かつ有効な連鎖停止剤であり、それによって得られる重合体の分子量を調節することができる。

## 【0002】発明の背景

低分子量の重合体は、分散剤、スケール防止剤(scale inhibitors)、洗剤用添加剤、キレート化剤(chelating agents)等として有効であることは知られている。しかし、遊離基を用いる重合による低分子量重合体の製造において遭遇したことは、重合の程度および得られる重合体の分子量を調節することが難しいことである。これらの調節を許容できるレベルにおいて達成させる種々の試みはいくらか成功したが、しかしそれらの全てには有意な欠点があった。これらの試みには、連鎖移動剤を使用し、開始剤の量を添加し、そして重合調節剤(polymerization moderators)として多量の金属塩を使用することが含まれていた。

【0003】連鎖移動剤の使用には、いくつかの欠点がある。このやり方では、重合体鎖の中に連鎖移動剤の官能基を入れてしまう。これは望ましくないことである。なぜなら、この官能基は、分子量を減少させるときに、重合体の性質に大いに影響を与えるからである。更に、通常使用される連鎖移動剤はメルカプタン類である。これらの物質は高価であり、かつこれらと関連している不愉快な臭いを有している。他の通常の連鎖移動剤は、次亜リン酸塩類でありまたアルコール類である。しかし、これらも、製造プロセスのコストを増加させ、重合体に官能基を与え、そして生成物の分離工程を必要とする。

【0004】また、開始剤の量を増加させて分子量を調

節する試みにも問題がある。この方法では、製造コストがかなり加わり、重合体連鎖の分解、架橋を生じ、そして重合体の中に多量の未反応開始剤が残留してしまう。同様なことは、連鎖停止剤 (chain stopping agents) 例えばメタ重亜硫酸ナトリウム (sodium metabisulfite) を用いても真実である。水性重合のための好ましい遊離基開始剤の中には、過酸化水素がある。これは、比較的高価でなく、毒性も少なく、かつ有害な塩副生成物を生成することもない。しかし、過酸化水素は、慣用の重合温度においては効率よく分解しない、そして重合を遂行するのに十分な遊離基を発生させるためには、多量を使用しなければならない。

【0005】また、分子量を調節するための手段として、多量の金属イオンを使用することが試みられた。しかし、この手段もまた、コストが増大し、そして重大な健康および環境上の心配を伴っていた。更に、この生成物は、通常、金属イオンによって変色された。

【0006】米国特許第4, 314, 044号 (Hughes et al.) には、水溶性重合体の分子量を調節する手段として、触媒系の1部として多量の種々な金属塩—これらには銅塩およびコバルト塩が含まれる—を使用することが教示されている。この特許は、開始剤：金属塩活性剤のモル比が10:1~150:1であることを必要としており、かつ開始剤は、存在する単量体の重量に基づいて0.5~35重量%を存在させる。特に、金属イオンは、開始剤を活性にすることが教示されている。

【0007】米国特許第4, 659, 793号 (Yang) には、任意のいくつかの金属塩—これらには銅およびコバルトが含まれる—を使用して、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸を $\alpha$ - $\beta$ エチレン性不飽和単量体と重合させるときに、前記ジカルボン酸を増加して添加し、そしてジカルボン酸の量が単量体混合物の20~25重量%であるときは、pH2~4において重合を行い、そしてジカルボン酸の量が単量体混合物の40~50重量%であるときは、pH4~6において重合を行うことが教示されている。このYangによって用いられる方法は、ジカルボン酸を、他の単量体を計量して添加する前に、容器に仕込む、ヒール法 (heel process) である。Yangは、分子量調節剤として、鉄イオンの効果を示しただけである。

【0008】アクリル系の遊離基重合における触媒および連鎖停止剤として、多くのホウ素錯体が知られている。しかし、これらのホウ素錯体は、一般的に、水に対して安定性でなく、それ故、水性重合系においては使用されない。J. Macromol. Sci.-Chem., A26 (8), pp. 1127-1149 (1989), Sanayei et al. の論文には、メタクリル酸メチルの遊離基重合における連鎖移動剤とし

て、コバルオキシム ボロン フルオライド (cobaloxime boron fluoride) を使用することが開示されている。米国特許第4, 837, 326号 (Lin. et al.) には、反応溶媒としてのメチルエチルケトン中で行なうアクリル系重合において、連鎖移動剤として使用するためのコバルト (II) ニトリロメチリジン ジピロル錯体 [cobalt (II) nitrilomethylidyne dipyrrole complexes] が記載されている。J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 879 (1981), Enikolopyan et al. には、メタクリル酸およびスチレンの遊離基共重合のための連鎖移動剤として、コバルト (II) ポルフィリン錯体 [cobalt (II) porphyrin complexes] を使用することが開示されている。米国特許第4, 886, 861号 (Janowicz) には、有機溶媒中で行なうアクリル系およびスチレン系の重合用連鎖移動剤として使用するための種々なコバルト錯体が記載されている。

#### 【0009】発明の概要

本発明の目的は、水、1種またはそれ以上の過酸化物開始剤、および1種またはそれ以上の水溶性重合性単量体を含有する水性重合混合物に、銅およびコバルトから成る群から選ばれた金属イオンの水溶性塩の1種またはそれ以上を、1~約300ppmの量において添加し、そして前記混合物を、高温において反応させて重合体生成物を製造することによる、重量平均分子量500~50,000を有する水溶性重合体の製造方法、を提供することである。本明細書および特許請求の範囲に示されている金属の量は、重合性単量体の全量に基づいたppmにおける、金属塩に対抗している、金属イオンの量である。更に、本発明の目的は、過酸化物開始剤を効率よく利用する方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、低分子量重合体を製造するための効率のよい方法を提供することである。その他の本発明の目的は、次の詳細な記載および特許請求の範囲から明らかであろう。

#### 【0010】発明の詳細

本発明者は、銅IIイオンまたはコバルトIIイオンの約1~約300ppmを重合中に添加することによって、結果的に生成した重合体の分子量を調節できることを見出した。

【0011】本発明のために適した単量体は、水溶液として重合可能であるのに十分な水溶性を有する単量体である。好ましい単量体には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキルエステル、マレイン酸およびイタコン酸、が含まれる。その他の適当な単量体には、クロトン酸、フマル酸、ビニル酢酸、アクリルオキシプロ

ピオン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ホスホエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジアリルフタレート、酢酸ビニル、スチレン、ビニルスルホン酸、および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)、が包含される。また、本発明方法によって製造される重合体は、共重合体および三元共重合体である。共重合体および三元共重合体は、前述で列挙した単量体の1種またはそれ以上、または十分に水溶性でありかつ単量体と共重合性である任意の他の単量体、を添入することによって造ることができる。最も好ましいのは、単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはそれら組み合わせ物である。

【0012】共重合体および三元共重合体は、第2の単量体、共単量体、またはそれらの組み合わせ物の1~50重量%を含んでいる。好ましくは、共重合体および三元共重合体は、第2の単量体、共単量体、またはそれらの組み合わせ物の5~約35重量%、最も好ましくは約10~約25重量%を含んでいる。この後および特許請求の範囲に使用されているような用語「重合体」は、明らかに別の意味が示してなければ、単独重合体、共重合体、または三元共重合体を称している。

【0013】本発明の好ましい態様においては、少なくとも部分的に中和した形態において酸単量体を使用する。中和は、任意の適当な塩基を用いて達成させる。適当な塩基には、水酸化アルカリ金属、アンモニア等が包含されるが、これらに限定されるものではない。好ましい塩基は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。酸単量体を中和するときは、それらを、約5~100%、好ましくは約20~約80%、最も好ましくは約40~約75%において中和すべきである。1つの態様においては、単量体を、工程内において中和 (in-process neutralization (IPN)) することである。IPNにおいては、重合中に中和剤を徐々に添加することが必要である。IPNにより、プラントスケール (plant-scale) においては、中和熱を除かなければならないので、高価とな\*

\*る単量体を予め中和することを避けられる。IPNによるその他の利点は、中和熱を利用して所望の反応温度を維持することができることである。

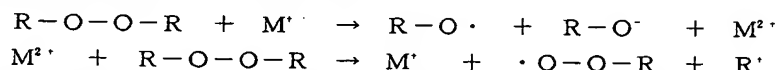
【0014】分子量の有効な調節を提供する塩の金属イオンは、銅IIイオンおよびコバルトIIイオンである。これらのイオンは、金属の塩を水に溶解したときに、水溶液中に生成される。イオンを生成する典型的な塩は、硫酸塩、塩化物および硝酸塩である。分子量の調節を達成させるためには、金属イオンは、重合混合物中に、全重合性単量体に基づいて約1~約300ppmの量において存在させなければならない。金属イオンの正確な量は、生成物の所望する分子量、使用する単量体のタイプ、および存在する金属のタイプ、に依存する。好ましくは、金属イオンは、重合混合物中に、全重合性単量体に基づいて約5~約150ppm、最も好ましくは約10~約100ppmの量において存在させる。

【0015】本発明に使用するのに適する開始剤は過酸化化物である。特に適当なものは、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキルハイドロパーオキサイド、アリールハイドロパーオキサイド、および過酸化水素である。好ましい開始剤は、過酸化水素、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、およびラウロイルパーオキサイドである。最も好ましくは、開始剤は過酸化水素である。開始剤の量は、本発明のためには臨界的ではないが、一般的には、全重合性単量体の約0.5~約25重量%の量において使用する。好ましくは、開始剤の量は、全重合性単量体の約1~約20重量%、最も好ましくは約2~10重量%である。

【0016】開始剤：金属イオンの相対量は、分子量の調節を維持しかつ開始剤を効率よく利用しながら、非常に大きくすることができる。開始剤：金属イオンのモル比は、300:1~200,000:1、好ましくは約300:1~約100,000:1、そして最も好ましくは約350:1~約50,000:1、の範囲である。

【0017】本発明の正確なメカニズムは十分に理解されないが、金属イオンは、全重合性単量体に基づいて1~約300ppmの量において存在したときに、過酸化化物で開始された水性重合系において、2つの作用に役立つと考えられる。第1に、金属イオンは過酸化物を触媒作用で分解させて次のごとくラジカル (radical, 基) を生成させる：

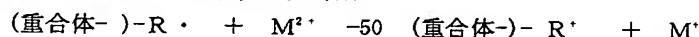
【化1】



※連鎖移動剤として作用する：

【化2】

【0018】(式中、Rは、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アリールであり、そしてMは、銅またはコバルトである)。第2に、金属イオンは、次の如く※



(式中、R・は、単量体の炭素ラジカルであり、そしてMは、銅またはコバルトである)。これは、観察される結果として説明されるメカニズムであると考えられるが、いかなる意味においても、本発明の範囲を限定することを意図しているものではない。

【0019】このように提案されたメカニズムは、部分的または完全に中和された形態において重合される酸単量体の重要さを説明している。もし重合反応が高度に酸性となるならば、金属イオンは、第1の酸化状態またはゼロ(zero)の酸化状態に有利であり、そして前述のメカニズムに参加しないであろう。もし第1の酸化状態が高度に有利であるならば、過酸化物の開裂の方への別の道は見られないし、また第2の酸化状態における金属の連鎖移動効果も見られないであろう。もしゼロの酸化状態が有利であるならば、金属イオンは反応物から沈殿する。

【0020】銅イオンIIまたはコバルトイオンIIの存在により、特に調節されたpHにおいて前記イオン類が存在することにより、慣用の重合方法において得られる重合体、共重合体、または三元共重合体の分子量が調節される。この重合は、バッチ法、共供給法、交互交替的に共供給する方法(staggered coffee process)、ヒール法(heel process)、半連続法、または連続法により行うことができる。好ましい方法は、バッチ法または連続法である。

【0021】重合温度は得られる重合体生成物の分子量に影響するが、本発明にとっては臨界的ではない。しかし、それでもなお、調節されたpHにおける銅IIまたはコバルトIIの存在は、生成物の分子量の改良された調節を提供する。通常、重合温度は使用される開始剤のタイプに依存するが、通常は約60〜約180℃、好ましくは約80〜約150℃である。

【0022】重合体の分子量は、数100の低さの重量平均分子量を有する重合体を製造するときでさえ、調節することができる。後述の表および特許請求の範囲に示されている分子量は、参考標準としてポリアクリル酸を使用するゲル透過クロマトグラフィー[gel permeation chromatography (GPC)]によって測定した分子量である。好ましくは、得られる重合体の重量平均分子量は、500〜50,000、更に好ましくは750〜10,000、最も好ましくは1,000〜5,000、である。

【0023】次の実施例は、本発明の種々な態様を例示することを意図しているが、それらによって本発明が限定されると解釈すべきものではない。

#### 【0024】実施例1

ポリアクリル酸：25 ppm Cu：周囲pH：10.0℃

脱イオン水250.0gおよび0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液16.0gを、攪拌機、温度

計、冷却器、加熱器、および単量体溶液および開始剤溶液の入口を装備した1リットル丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加熱して還流させた。次の2種の供給溶液を造った：氷アクリル酸250gの単量体溶液および30重量%過酸化水素83.3gの開始剤溶液。これらの溶液を、線状におよび別々に、混合物を還流させながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、この混合物を70℃以下に冷却し、試料採取した。

#### 【0025】実施例2

ポリアクリル酸：25 ppm Cu：周囲pH：14.0℃

30重量%過酸化水素16.6gを使用し、そしてオートクレーブ(autoclave)中において、加圧下、140℃において重合を行った以外は、実施例1と同じ手順方法に従った。

#### 【0026】実施例3

ポリアクリル酸：25 ppm Cu：周囲pH：16.0℃

加圧下、160℃において重合を行った以外は、実施例2と同じ手順方法に従った。

#### 【0027】実施例4

ポリアクリル酸：25 ppm Cu：7.5% IPN：100℃

脱イオン水240.0gおよび0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液16.0gを、攪拌機、温度計、冷却器、加熱器、および単量体溶液、開始剤溶液および中和剤溶液の入口を装備した1リットル丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加熱して還流させた。次の3種の供給溶液を造った：氷アクリル酸250gの単量体溶液、脱イオン水50.0gに溶解させた30重量%過酸化水素16.6gの開始剤溶液、および脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム208gの中和剤溶液。これら3種の溶液を、線状におよび別々に、混合物を還流させながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、この混合物を50℃以下に冷却し、そして脱イオン水10.0gを、すすぎ水として中和剤の入口を通して混合物に加えた。

#### 【0028】実施例5

ポリアクリル酸：25 ppm Cu：7.5% IPN：120℃

脱イオン水230.0gおよび0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液16.0gを、攪拌機、温度計、加熱器、および単量体溶液、開始剤溶液および中和剤溶液の入口を装備した1リットルオートクレーブに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加圧下で120℃に加熱した。次の3種の供給溶液を造った：氷アクリル酸250gの単量体溶液、脱イオン水40.0gに溶解させた30重量%過酸化水素16.6gの開始剤溶液、

および脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム208.0gの中和剤溶液。これら3種の溶液を、線状におよび別々に、混合物を120℃に維持しながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、脱イオン水10.0mlを、すすぎ水としてそれぞれの入口を通して供給した。次いで、この混合物を50℃以下に冷却した。

#### 【0029】実施例6

ポリアクリル酸：25ppm Cu：75% IPN：140℃

140℃において重合を行った以外は、実施例5と同じ手順方法に従った。

#### 【0030】実施例7

ポリメタクリル酸：25ppm Cu：75% IPN：100℃

単量体供給物をメタクリル酸250gにし、そして中和剤供給物を脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム174.0gにした以外は、実施例4と同じ手順方法に従った。冷却後、反応混合物を、脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム42.01gの溶液を用いて、後中和（post-neutralized）した。次いで、脱イオン水10.0gを、すすぎ水として中和剤の入口を通して混合物に加えた。

#### 【0031】実施例8

ポリメタクリル酸：25ppm Cu：75% IPN：120℃

オートクレーブ中において、加圧下、120℃において重合を行った以外は、実施例7と同じ手順方法に従った。

#### 【0032】実施例9

ポリアクリル酸：25ppm Cu：75% IPN：140℃

加圧下、140℃において重合を行った以外は、実施例7と同じ手段手法に従った。

#### 【0033】実施例30

ポリ（アクリル酸／マレイン酸）：10ppm Cu：50% IPN

脱イオン水240.0gおよび0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液6.0gを、攪拌機、温度計、冷却器、加熱器、および単量体溶液、開始剤溶液および中和剤溶液の入口を装備した1リットル丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加熱して還流させた。次の3種の供給溶液を造った：氷アクリル酸200.0gおよび無水マレイン酸42.4gの単量体溶液、30重量%過酸化水素31.2gの開始剤溶液、および脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム145.4gの中和剤溶液。これら3種の溶液を、線状におよび別々に、混合物を還流させながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、脱イオン水10.0mlを、すすぎ水として中和剤の入口

口を通して混合物に加えた。次いで、この混合物を60℃以下に冷却した。冷却後、反応混合物を、脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム98.8gの溶液を用いて、後中和した。

#### 【0034】実施例31

ポリ（アクリル酸／マレイン酸）：10ppm Cu：75% IPN

中和剤溶液を50重量%水酸化ナトリウム217.0gにし、そして後中和溶液を50重量%水酸化ナトリウム27.3gにした以外は、実施例30の手順方法を繰り返した。

#### 【0035】実施例32

ポリ（アクリル酸／マレイン酸）：15ppm Cu：75% IPN

0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液9.0gを、フラスコに最初に加えた以外は、実施例31の手順方法を繰り返した。

#### 【0036】実施例33

ポリ（アクリル酸／マレイン酸）：6ppm Cu：75% IPN

脱イオン水240.0gおよび0.15% CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O脱イオン水溶液4.0gを、攪拌機、温度計、冷却器、加熱器、および単量体溶液、開始剤溶液および中和剤溶液の入口を装備した1リットル丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加熱して還流させた。次の3種の供給溶液を造った：氷アクリル酸187.5gおよび無水マレイン酸52.8gの単量体溶液、30重量%過酸化水素12.5gの開始剤溶液、および脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム218.1gの中和剤溶液。これら3種の溶液を、線状におよび別々に、混合物を還流させながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、脱イオン水10.0mlを、すすぎ水として中和剤の入口を通して混合物に加えた。次いで、この混合物を60℃以下に冷却した。冷却後、反応混合物を、脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム47.64gの溶液を用いて、後中和した。

#### 【0037】実施例34

ポリ（アクリル酸／無水マレイン酸）：6ppm Cu：50% IPN

単量体溶液を氷アクリル酸175.0gおよび無水マレイン酸63.0gにし、そして中和剤溶液を50重量%水酸化ナトリウム脱イオン水溶液145.0gにした以外は、実施例33の手順方法を繰り返した。後中和溶液は、50重量%水酸化ナトリウム脱イオン水溶液114.94gであった。

#### 【0038】比較例3

ポリアクリル酸：金属なし：25% IPN

脱イオン水230.0gを、攪拌機、温度計、冷却器、加熱器、および単量体溶液、開始剤溶液および中和剤溶

液の入口を装備した1リットル丸底フラスコに仕込んだ。攪拌機をまわし、そして水を加熱して還流させた。次の3種の供給溶液を造った：氷アクリル酸250.0 gの単量体溶液、3.0重量%過酸化水素83.3 gの開始剤溶液、および脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム69.5 gの中和剤溶液。これら3種の溶液を、線状におよび別々に、混合物を還流させながら2時間かけて還流している反応器中に供給した。供給の完了後、この混合物を50℃以下に冷却し、脱イオン水に溶解させた50重量%水酸化ナトリウム173.22 gの溶液を用いて、後中和した。

#### 【0039】比較例5

ポリアクリル酸：金属なし：50% IPN：EDTA  
エチレンジアミン四酢酸（EDTA）0.5 gを、脱イオン水の最初の仕込みに加えた以外は、比較例3と同じ手順方法に従った。EDTAは既知の金属キレート剤であり、これは反応混合物中に存在する任意の微量の金属イオンを除くために加えた。また、中和剤は、50重量%水酸化ナトリウム脱イオン水溶液139.0 gであり、そして後中和剤溶液は、水酸化ナトリウム脱イオン水溶液109.07 gであった。脱イオン水を加えて、重合体溶液を希釈した。

#### 【0040】比較例7

ポリアクリル酸：金属なし：75% IPN

\*

\* 中和剤供給溶液を50重量%水酸化ナトリウム脱イオン水溶液208.5 gにし、そして後中和剤溶液を水酸化ナトリウム脱イオン水溶液48.15 gにした以外は、比較例3と同じ手順方法に従った。

#### 【0041】比較例9

ポリアクリル酸：金属なし：100% IPN

中和剤供給溶液を50重量%水酸化ナトリウム脱イオン水溶液278.0 gにし、そして後中和剤溶液を加えない以外は、比較例3と同じ手順方法に従った。脱イオン水100.0 gを加えて重合体溶液を希釈した。

【0042】次の表において、M<sub>w</sub>は重量平均分子量であり、M<sub>n</sub>は数平均分子量であり、これらは標準としてポリ（アクリル酸）を用いるゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。残留量は、使用した最初の量に基づいている。また、金属の量は、重合性単量体の全量に基づいたppmで表わされている。

【0043】次の第1表のデーターには、温度および工程内のpHの関数として、ポリアクリル酸（pAA）およびポリメタクリル酸（pMAA）の分子量についての銅25ppmの結果を示した。第1表における実施例の全ては、単量体の10重量%のレベルにおいてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いて造った以外は、単量体の2重量%のレベルにおいてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いて造った。

#### 【表1】



## 第1表

p A A @ 周囲 pH

<u>実施例</u>	<u>温度 (°C)</u>	<u>M<sub>w</sub></u>	<u>M<sub>n</sub></u>	<u>残留 A A</u>
1	100	44800	8530	1.1%
2	140	9100	4370	5.2%
3	160	6400	4090	2.5%

p A A @ 75% 中和

<u>実施例</u>	<u>温度 (°C)</u>	<u>M<sub>w</sub></u>	<u>M<sub>n</sub></u>	<u>残留 A A</u>
4	100	20500	8790	0.6%
5	120	10500	5830	1.4%
6	140	4900	3480	12.7%

p M A A @ 75% 中和

<u>実施例</u>	<u>温度 (°C)</u>	<u>M<sub>w</sub></u>	<u>M<sub>n</sub></u>	<u>残留 A A</u>
7	100	10600	3750	3.4%
8	120	9790	4670	4.8%
9	140	6410	3030	13.7%

【0044】次の第2表のデーターには、製造された重合体の分子量が、銅イオンまたはコバルトイオンの少量の存在によって、いかに調節されるかが示されており、また金属イオンの不存在において製造された重合体の分子量および他の金属イオンの存在において製造された重合体の分子量と対照して示されている。これらのデータ\*

30 \*ーは、銅およびコバルトが、ポリ（アクリル酸）系およびポリ（メタクリル酸）系の両方において、過酸化水素の分解に効率的であることを示している。特に、単量体が、重合中に少なくとも部分的に中和されているときに効率的である。

【表2】

第2表

## 0% IPNにおいて

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 1	pAA	--/0	267000	36000	98%
比較例 2	pAA	Fe/25ppm	92600	5710	82%
10	pAA	Co/25ppm	45000	7890	84%
1	pAA	Cu/25ppm	44800	8530	92%
12	pMAA	Cu/25ppm	22300	15600	70%

## 25% IPNにおいて

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 3	pAA	--/0	118000	22800	85%
13	pAA	Cu/25ppm	8980	4940	56%
14	pMAA	Cu/25ppm	3020	2130	40%

## 50% IPNにおいて

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 4	pAA	--/0	75300	12700	74%
比較例 5	pAA	--/0	72400	19550	41%
比較例 6	pAA	Fe/25ppm	18800	8210	66%
15	pAA	Co/25ppm	8670	4300	27%
16	pAA	Cu/25ppm	6320	3750	32%
17	pMAA	Cu/25ppm	2720	1650	27%

## 75% IPNにおいて

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 7	pAA	--/0	49900	14900	54%
比較例 8	pAA	Fe/25ppm	15900	5220	42%
18	pAA	Cu/25ppm	4830	3000	13%
19	pMAA	Cu/25ppm	1830	1070	0%

## 100% IPNにおいて

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 9	pAA	--/0	115000	33500	0%
比較例 10	pAA	Fe/25ppm	129000	56900	0%
20	pAA	Cu/25ppm	10300	5470	0%
21	pMAA	Cu/25ppm	5920	2610	0%

【0045】次の第3表のデータには、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸の分子量について、銅イオンの量の効果が示されている。また、これらのデータには、開始剤の分解を促進させる銅イオンの効率およびIPNの効果が示されている。(a) 銅イオン量50ppmを使用する50%IPNアクリル酸の重合、(b) 銅\*

\*イオン量25ppmを使用する75%IPNアクリル酸の重合、および(c) 銅イオン量12.5ppmを使用するメタクリル酸系、においては、残留過酸化水素の量は、15%以下である。

【表3】

第3表

50% IPNおよび10% $H_2O_2$ において

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 4	pAA	--/0	75300	12700	74%
22	pAA	Cu/12.5ppm	7310	3750	45%
16	pAA	Cu/25ppm	6320	3750	32%
23	pAA	Cu/50ppm	4180	2610	14%

75% IPNおよび10% $H_2O_2$ において

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
比較例 7	pAA	--/0	49900	14900	54%
18	pAA	Cu/25ppm	4830	3000	13%
24	pAA	Cu/50ppm	2930	1900	0%
25	pAA	Cu/100ppm	2510	1690	0%
26	pMAA	Cu/12.5ppm	2090	747	0%
19	pMAA	Cu/25ppm	1830	1070	0%

75% IPNおよび5% $H_2O_2$ において

実施例	重合体	金属/量	$M_w$	$M_n$	残留 $H_2O_2$
27	pMAA	Cu/12.5ppm	6040	2170	11%
28	pMAA	Cu/25ppm	2940	1230	8%
29	pMAA	Cu/50ppm	1880	776	0%

【0046】第4表のデータには、共重合系における \* する。  
 同様な効果が示されている。銅イオンは、過酸化水素の 30 【表4】  
 分解を促進し、かつ得られる重合体の分子量を調節す \*

第4表

## アクリル酸/マレイン酸共重合体

実施例	Cuの量	IPN(%)	$M_w$	$M_n$	残留物		
					$H_2O_2$	AA	MALAC
30	18ppm	52	16000	5380	14.3	0.12	1.02
31	18ppm	77	21200	5560	2.51	0.60	1.61
32	27ppm	77	9570	4170	4.85	0.95	1.06

## アクリル酸/マレイン酸共重合体

実施例	Cuの量	IPN(%)	$M_w$	$M_n$	残留物		
					$H_2O_2$	AA	MALAC
33	12ppm	74	63300	7580	9.9	0.20	2.0
34	12ppm	59	58900	5640	13.0	0.28	2.4